



Atty. Dkt. No. 080542-0165

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant: Noriya HAYASHI et al.  
Title: PREPREG FOR FIBER REINFORCED PLASTIC AND PRODUCTION PROCESS THEREOF  
Appl. No.: 10/807,737  
Appl. Filing Date: 3/23/04  
Examiner: Dixon, Merrick L  
Art Unit: 1774

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
PO Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

Japanese Patent Application No. 2003-095201 filed on 31 March 2003.

Respectfully submitted,

Date July 26, 2005

FOLEY & LARDNER LLP  
Customer Number: 22428  
Telephone: (202) 672-5300  
Facsimile: (202) 672-5399

Matthew E. Mulkeen  
Attorney for Applicants  
Registration No. 44, 250

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   3 月 3 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 0 9 5 2 0 1  
Application Number:

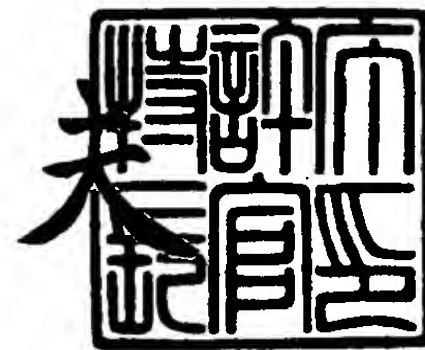
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 3 - 0 9 5 2 0 1 ]

出 願 人      三 菱 重 工 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 2 7 3 2

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 200203230

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B32B 5/28

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道 1 番地 三菱重工業株式会社 名古屋研究所内

【氏名】 林 宣也

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道 1 番地 三菱重工業株式会社 名古屋研究所内

【氏名】 林 俊一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中村区岩塚町字九反所 6 0 番地の 1 中菱エンジニアリング株式会社内

【氏名】 三輪 典生

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区横川新町 9 丁目 1 2 番 中外テクノス株式会社

【氏名】 野原 敏勝

【特許出願人】

【識別番号】 000006208

【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100096769

【弁理士】

【氏名又は名称】 有原 幸一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100107319

【弁理士】

【氏名又は名称】 松島 鉄男

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700379

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 繊維強化プラスチック用プリプレグ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 官能又は 3 官能若しくは 2 官能と 3 官能からなるイソシアネートと、ポリオールと、活性水素基を含む 2 官能の鎖延長剤とを官能基のモル比で、イソシアネート：ポリオール：鎖延長剤＝5. 0～1. 0：1. 0：4. 0～0 を含むマトリックス樹脂組成物と繊維材料からなることを特徴とする繊維強化プラスチック用プリプレグ。

【請求項 2】 2 官能又は 3 官能若しくは 2 官能と 3 官能からなるイソシアネートと、ポリオールとを官能基のモル比で、液状イソシアネート：ポリオール＝0. 9～1. 1：1. 0 を含むマトリックス樹脂組成物と繊維材料とからなることを特徴とする繊維強化プラスチック用プリプレグ。

【請求項 3】 上記ポリオールが、平均分子量 1 0 0～5 5 0であることを特徴とする請求項 2 に記載の繊維強化プラスチック用プリプレグ。

【請求項 4】 上記ポリオールが、ポリプロピレングリコールを 5 0 重量%以上含むことを特徴とする請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載の繊維強化プラスチック用プリプレグ。

【請求項 5】 2 官能又は 3 官能若しくは 2 官能と 3 官能からなるイソシアネートと、ポリオールと、活性水素基を含む 2 官能の鎖延長剤とを官能基のモル比で、イソシアネート：ポリオール：鎖延長剤＝5. 0～1. 0：1. 0：4. 0～0 を含むマトリックス樹脂組成物を繊維材料に含浸させるようにしたことを特徴とする繊維強化プラスチック用プリプレグの製造方法。

【請求項 6】 2 官能又は 3 官能若しくは 2 官能と 3 官能からなるイソシアネートと、ポリオールとを官能基のモル比で、液状イソシアネート：ポリオール＝0. 9～1. 1：1. 0 を含むマトリックス樹脂組成物を繊維材料に含浸させるようにしたことを特徴とする繊維強化プラスチック用プリプレグの製造方法。

【請求項 7】 上記ポリオールが、平均分子量 1 0 0～5 5 0であることを特徴とする請求項 6 に記載の繊維強化プラスチック用プリプレグの製造方法。

【請求項 8】 上記ポリオールが、ポリプロピレングリコールを 5 0 重量%

以上含むことを特徴とする請求項 5 ～請求項 7 のいずれかーに記載の繊維強化プラスチック用プリプレグの製造方法。

【請求項 9】 マトリックス樹脂を繊維材料に含浸させた後、半硬化させることを特徴とする請求項 5 ～請求項 8 のいずれかーに記載の繊維強化プラスチック用プリプレグの製造方法。

【請求項 1 0】 硬化中のマトリックス樹脂を硬化温度マイナス 1 0℃以下に温度を保持して半硬化させることを特徴とする請求項 9 に記載の繊維強化プラスチック用プリプレグの製造方法。

【請求項 1 1】 真空又は減圧下で行うことを特徴とする請求項 5 ～請求項 1 0 のいずれかーに記載の繊維強化プラスチック用プリプレグの製造方法。

【請求項 1 2】 請求項 1 ～4 のいずれかーに記載の繊維強化プラスチック用プリプレグを硬化させてなる繊維強化プラスチック。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、繊維強化プラスチック用プリプレグ及びその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

一般に F R P とは、連続繊維材料を含んでなる繊維強化型プラスチック（繊維強化プラスチック）であり、硬さはセラミック並で、金属並の強度があり、重さは鉄の約 1 / 5 程度で、弾性率は鉄の約 3 ～ 4 倍程度と優れる。このような F R P、特に C F R P（炭素繊維強化プラスチック、以下 F R P に含めることもある）においては、その断面積中にどれだけ繊維と樹脂を密に詰めることができるかが、従来からの重要な研究課題であった。

F R P では繊維の割合が強度を決定するので、繊維割合を増加すれば強度には優れるが、板状等の成形体形状にするには、相互の繊維を接着させる意味からも樹脂が必要である。そして、F R P に用いる繊維の織り方、撚り方によっても、いろいろな種類があり、例えばクロス（布）では幅 1 0 m 位のものをを用いることも可能であり、大型構造物用の板やパイプ等に利用できる。

**【 0 0 0 3 】**

このような F R P の製造において、繊維材料に樹脂を含浸させる必要があるが、熱可塑性樹脂よりも熱硬化性樹脂のほうが含浸性に優れる。このため、熱硬化性樹脂であれば通常粘度が低いために目の細かい F R P が製造可能であり、高い強度を保持できる。

**【 0 0 0 4 】**

しかし、従来、形状記憶性を有する熱硬化性樹脂を用いて F R P を製造しようとする、例えば二液硬化型の樹脂の場合、混合とともに速やかに硬化してしまう。すなわち、可使時間が短かった。

したがって、予め熱硬化樹脂を含浸させた繊維材料を保管し、それを間を置いて後にさらに加工するといったような形態で使用することはできなかった。すなわち、熱硬化樹脂を含浸させるや否や、目的とする形状に成形しなければならなかった。実際には、予め熱硬化樹脂を含浸させた繊維材料を成形する任意の場所で所望の任意の形状に成形することができれば、このような F R P の用途が大きく広がる。

**【 0 0 0 5 】****【特許文献 1】**

特開平 5 - 3 2 0 3 6 6 号公報

**【 0 0 0 6 】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明者らは、上記問題点に鑑み、十分な可使時間を備え、F R P 成形体の製造が簡便な F R P 用プリプレグ及びその製造方法について鋭意検討した。

その結果、本発明者らは、特定の組成物を用いた形状記憶ポリマーを繊維材料に含浸させて得られる F R P 用プリプレグによって、かかる問題点が解決されることを見い出した。本発明は、かかる見地より完成されたものである。

**【 0 0 0 7 】****【課題を解決するための手段】**

すなわち、本発明は、2 官能又は 3 官能若しくは 2 官能及び 3 官能からなるイソシアネートと、ポリオールと、活性水素基を含む 2 官能の鎖延長剤とを官能基

のモル比で、イソシアネート：ポリオール：鎖延長剤＝5. 0～1. 0：1. 0：4. 0～0を含むマトリックス樹脂組成物（以下、組成物 1 ともいう）と繊維材料からなることを特徴とする F R P 用プリプレグを提供するものである。

#### 【 0 0 0 8 】

また、本発明は、2 官能又は 3 官能若しくは 2 官能及び 3 官能からなるイソシアネートと、ポリオールとを官能基のモル比で、液状イソシアネート：ポリオール＝0. 9～1. 1：1. 0を含むマトリックス樹脂組成物（以下、組成物 2 ともいう）と繊維材料とからなることを特徴とする F R P 用プリプレグを提供するものである。

形状記憶ポリマーの機能を発現する温度を決定するものは、ガラス転移点（T<sub>g</sub>）であり、適用製品の仕様に合わせた T<sub>g</sub> を有する任意の組成を用いるが、T<sub>g</sub> を高くすると更に可使用時間が短くなるため、高 T<sub>g</sub> 化（例えば約 9 5℃）と任意の可使用時間の確保との両立が技術的な課題となる。

#### 【 0 0 0 9 】

そこで、任意の T<sub>g</sub> を有する組成物 1 及び組成物 2 を半硬化状態の材料とすることで任意の可使用時間を確保可能となった。

特に組成物 2 は、従来では必須であった鎖延長剤を含有させないことで可使用時間を長くしながらも、鎖延長剤の不使用により、低下した T<sub>g</sub> を、低分子量のポリオールを用い且つイソシアネートとポリオールの含有割合を上記の割合にすることで、数十分～数時間の可使用時間を確保しつつ、高い T<sub>g</sub> を有するポリマー組成物であるが、これをプリプレグ化することで可使用時間を任意にすることが可能となった。

#### 【 0 0 1 0 】

ここで、組成物に用いるイソシアネートは常温で液状であることが好ましい。

ここで、組成物 2 に用いる上記ポリオールは、平均分子量 1 0 0～5 5 0 であることが好ましい。また、上記ポリオールは、ポリプロピレングリコールを 5 0 重量％以上、好ましくは 5 0 重量％以上含むのがよい。他に含まれるポリオール成分としては、加水分解が懸念されないエーテル系であって、分子設計的に高 T<sub>g</sub> 化が可能な芳香族系又は脂肪族側鎖系が好ましい。また、上記ポリオールは 2



官能であることが好ましい。

#### 【0 0 1 1】

なお、本明細書中、FRP用プリプレグとは、その半硬化マトリックス樹脂のT<sub>g</sub>以上かつその半硬化マトリックス樹脂の流動温度未満で、変形可能となり、さらに流動温度以上に加温して、硬化を再開し、硬化を完了させてFRP成形体となるFRPの前駆体である。ここで、流動温度とは、半硬化マトリックスが固体状態から流動可能な状態になる温度であり、例えば粘弾性測定等で半硬化マトリックス樹脂の弾性率を測定した場合に、昇温過程で半硬化マトリックスが流動してサンプルの形状が不定形となり、弾性率が検出不能となる温度である。また、半硬化とは、組成物の硬化が不十分で、架橋度や重合度が低い状態である。一般的に硬化性樹脂が硬化した場合には昇温により流動することはないが、本発明の組成物は架橋密度が一般的な硬化性樹脂と比較して低い特徴を有しており、この組成の特徴をも利用して半硬化の状態で一旦硬化を停止させることで架橋度や重合度が低い状態とする。この半硬化の状態は架橋密度も低く重合度も低いことから常温では固体でありながらも、ある温度以上で熔融し液状化するという、熱可塑的な特徴を有することとなる。

また、本発明は、別の側面でFRP用プリプレグの製造方法であり、該製造方法は、上記組成物1を繊維材料に含浸させるようにしたことを特徴とする。また、本発明は、製造方法として上記組成物2を繊維材料に含浸させるようにしたことを特徴とするFRP用プリプレグの製造方法を提供するものである。

#### 【0 0 1 2】

本発明に係るFRP用プリプレグの製造方法では、組成物2の上記ポリオールは、平均分子量100～550であることが好ましい。また、組成物1及び2で、上記ポリオールは、ポリプロピレングリコールを50重量%以上、好ましくは50重量%以上含むのがよい。他に含まれるポリオール成分としては、加水分解が懸念されないエーテル系であって、分子設計的に高T<sub>g</sub>化が可能な芳香族系又は脂肪族側鎖系が好ましい。また、上記ポリオールは2官能であることが好ましい。

#### 【0 0 1 3】

さらに、本発明に係る F R P 用プリプレグの製造方法は、その好適な実施の形態で、マトリックス樹脂を繊維材料に含浸させた後、半硬化させることを特徴としている。この場合、マトリックス樹脂組成物を硬化温度マイナス 1 0 ℃以下、好ましくは硬化温度マイナス 2 0 ℃以下、更に好ましくは硬化温度マイナス 3 0 ℃以下に温度を保持して半硬化させることが好ましい。又、ここで硬化温度とは、例えば D S C 測定（示差走査熱量測定）にて測定した際の硬化発熱のピーク温度を意味する。

そして、本発明に係る F R P 用プリプレグの製造方法は、真空又は減圧下で行うことが好ましい。

#### 【 0 0 1 4 】

ここで、前記したインフレータブル機能について説明する。宇宙空間などへ材料を持ち出して構造物を組み立てるには、運搬中における構造物の体積を出来るだけ小さくする必要がある。例えば人工衛星や宇宙構造物では、太陽電池用のパネル等の大型の装置が取り付けられるが、地上からの運搬時には小型化しておくことが要求される。そして、運搬時には折り畳んであったものを、衛星軌道などの宇宙空間では使用状態である所定形状に展開する。このような運搬時にはコンパクトに圧縮可能であって、使用時には所定形状に展開可能な膨張性や展開性を有する材料特性を、いわゆるインフレータブル性（機能）という。

#### 【 0 0 1 5 】

このようなインフレータブル性を有することは、地上構造物に用いる材料特性としても当然に重要なものであり、インフレータブル性材料を用いれば、運搬車両等に積載される際にはコンパクトに収納可能（容積が小さくなる）であり、組立や建設を行う現場での使用時には所定形状に展開できる。

#### 【 0 0 1 6 】

インフレータブル性を有する構造物には、ジョイント部の折り畳み等による機械的作用によるものと、加熱して元の形状に復する材料特性的作用によるものがある。

従来のインフレータブル性は、機械的な構造によるものが多く、ジョイント部分で折り畳むような態様であった。よって、使用時には何らかの力を加えて、所

定形状に展開することが必要であった。また構造上、展開時に故障や事故等のトラブルが起きかねないという問題があった。

#### 【0 0 1 7】

一方これまでも、材料特性的作用によるインフレータブル性を有する構造物について幾つかの研究がなされてきた。インフレータブル性を有する材料を大型構造物に使用するには、ある程度の強度を有する硬質化した材料であることも必要である。

#### 【0 0 1 8】

そこで、強度を有する硬質化した高分子材料としては、本発明に係る F R P 用プリプレグを用いて製造される F R P や C F R P が好適である。インフレータブル性を付与するには、形状記憶ポリマーを用いて、内部に繊維材料を含有するような F R P が考えられる。

#### 【0 0 1 9】

形状記憶ポリマーとは、通常のポリマーの中にあって、成形形状と変形形状とを熱による温度操作で使い分けることのできる樹脂である。この樹脂を用いた形状記憶ポリマー成形体は、ポリマーのガラス転移点以上熔融温度未満又は分解温度未満で変形を加え、その形状を保持した状態でガラス転移点 (T g) 以下まで冷却することにより、変形形状を固定し、また、ガラス転移点以上で熔融温度未満又は分解温度未満の温度に加熱することにより、元の成形形状を回復するもので、温度操作により変形形状と成形形状を使い分けることのできるものである。上記組成物 1 及び 2 は硬化後このような形状記憶ポリマーになりうる。

すなわち、本発明に係る F R P 用プリプレグを用いて得られる F R P は、好適なインフレータブル性（機能）を得ることができる。

#### 【0 0 2 0】

##### 【発明の実施の形態】

上記したように、本発明は、その一側面において、F R P 用プリプレグであり、該 F R P 用プリプレグは、組成物 1 又は組成物 2 と繊維材料からなることを特徴としている。

#### 【0 0 2 1】

### 組成物 1

ここでは先ず、組成物 1 について説明する。組成物 1 における樹脂組成物の混合比は、官能基のモル比で、イソシアネート：ポリオール：鎖延長剤＝5. 0～1. 0：1. 0：4. 0～0、好ましくは3. 0～1. 2：1. 0：2. 0～0. 2、さらに好ましくは2. 0～1. 3：1. 0：1. 0～0. 3である。

#### 【0 0 2 2】

組成物 1 の特性としては、繊維材料を十分に浸透させるために、初期の含浸性が必要であると同時に、一定以上の可使時間の長さが必要である。

組成物 1 は、強化繊維への含浸性を考慮すると、粘弾性測定による樹脂組成物の粘度は1 0 0 0 c p s 以下であることが好ましい。

また、繊維材料への組成物 1 の十分な含浸時間を確保して密な F R P 成形体を得るには、可使時間が3 0 分以上好ましくは6 0 分以上であるのがよい。ここでの可使時間は、組成物 1 の粘度の立ち上がり時間として例えば1 0 0 0 c p s になるまでの時間である。

さらに、インフレータブル機能を発現させるためには、形状記憶性を保持する観点から、組成物 1 の T g は通常 5 0 ～ 7 0 ℃好ましくは 5. 5 ～ 6 0 ℃程度であることが望ましい。

#### 【0 0 2 3】

組成物 1 に使用可能な原料を次に例示するが、これらに限定されるものではない。

まず、2 官能又は 3 官能若しくは 2 官能と 3 官能からなるイソシアネートの例としては、一般式で  $\text{OCN}-\text{R}-\text{NCO}$  と表記することができ、R にはベンゼン環を 1、2 個有するものと全く有しないものがあるが、いずれも使用可能であり、具体的には、2, 4-トリエンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性の 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができ、液状であることが好ましい。

#### 【0 0 2 4】

2 官能のポリオールの例としては、一般式で  $\text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$  と表記すること

ができ、 $R'$  にはベンゼン環を 1、2 個有するものと有しないもの、更には上記の 2 官能のポリオールに対して 2 官能のカルボン酸若しくは環状エーテルを反応させた生成物などが挙げられ、具体的には、ポリプロピレングリコール、1, 4-ブタングリコールアジペート、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド等を挙げることができる。

#### 【0 0 2 5】

組成物 1 では、上記ポリオールの中で、加水分解が懸念されないエーテル系であって、分子設計的に高  $T_g$  化が可能な芳香族系又は脂肪族側鎖系が好ましい。特に上記化合物中では、ポリプロピレングリコールが好ましく、ポリオール成分中のモノマーとして通常 5 0 重量%以上好ましくは 7 0 重量%以上さらに好ましくは 9 0 重量%以上含むのがよい。

ポリオールの分子量については特に限定されないが、好ましくは 1 0 0 0 以下、さらに好ましくは 6 5 0 以下のものが用いられる。ポリオールが必要以上に高分子量になると、低  $T_g$  になるので好ましくない。

#### 【0 0 2 6】

活性水素基を含む 2 官能の鎖延長剤の例としては、一般式で  $HO-R''-OH$  で表記することができ、 $R''$  には  $(CH_2)_n$  基、ベンゼン環を 1、2 個有する基など、いずれも使用可能であり、具体的には、エチレングリコール、1, 4-ブタングリコール、ビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン、ビスフェノール-A+エチレンオキサイド、ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド等を挙げることができる。このような鎖延長剤は、組成物 1 の中で  $T_g$  調整剤の役割を有するものであり、特に高  $T_g$  を維持するのに用いられる。

#### 【0 0 2 7】

上記の組成物 1 に硬化可能な範囲で添加することのできる添加剤としては、各種フィラー、有機成分、希釈剤等の慣用される添加剤を一種以上添加することができる。

#### 【0 0 2 8】

#### 組成物 2

次に、組成物 2 について説明する。組成物 2 は、2 官能又は 3 官能若しくは 2 官能と 3 官能からなるイソシアネートと、平均分子量 1 0 0 ～ 5 5 0 のポリオールとを、官能基のモル比でイソシアネート：ポリオール＝0. 9 ～ 1. 1：1. 0 にて含むことを特徴とするものである。

#### 【0 0 2 9】

組成物 2 の特性としては、繊維材料を十分に浸透させるために、初期の含浸性が必要であると同時に、一定以上の可使用時間の長さが必要である。組成物 2 は、強化繊維への含浸性を考慮すると、粘弾性測定による組成物 2 の粘度は 1 0 0 0 c p s 以下であることが好ましい。また、繊維材料への組成物 2 の十分な含浸時間を確保して密な F R P 成形体を得るには、可使用時間が 3 0 分以上、好ましくは 6 0 分以上であるのがよい。ここでの可使用時間は、組成物 2 の粘度の立ち上がり時間として例えば 1 0 0 0 c p s になるまでの時間である。

一方、成形した F R P のインフレータブル機能を発現させるためには、形状記憶性を保持する観点から、組成物 2 の T g は通常 4 0 ～ 1 5 0 ℃、好ましくは 7 0 ～ 1 2 0 ℃程度であることが望ましい。

#### 【0 0 3 0】

組成物 2 は、上記の条件を十分に満たすものである。すなわち、高 T g 化（例えば約 9 5 ℃）と可使用時間の確保（例えば約 5 0 分）とを両立させることができる。

組成物 2 に使用可能な原料を次に例示するが、これらに限定されるものではない。

#### 【0 0 3 1】

2 官能又は 3 官能若しくは 2 官能と 3 官能からなるイソシアネートの例としては、一般式で  $\text{OCN}-\text{R}-\text{NCO}$  と表記することができ、R にはベンゼン環を 1、2 個有するものと全く有しないものがあるが、いずれも使用可能であり、具体的には、2, 4-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性の 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができ、液状であることが好ましい。



## 【 0 0 3 2 】

ポリオールとしては、組成物 2 では、平均分子量が 1 0 0 ～ 5 5 0 のものを用いる。ポリオールの分子量が 5 5 0 を超えると、得られる形状記憶ポリマーの可使用時間が長くなる利点があるものの、組成物 2 では、 $T_g$  が低下するため、宇宙環境において形状固定及び形状回復といった形状記憶性を発現させるために必要なポリマー組成物の  $T_g$  を 4 0 °C 以上に維持することが困難となる。一方、平均分子量が 1 0 0 未満の場合、組成物 2 では、FRP の成形に必要な可使用時間を確保できなくなる。組成物 2 では、ポリオールの平均分子量は、好ましくは 1 5 0 ～ 2 5 0 である。なお、平均分子量とは、重量平均分子量であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 法で測定されるものである。

## 【 0 0 3 3 】

ポリオールは、 $T_g$  前後での大きな物性変化（例えば弾性率）を得るため、2 官能のものが好ましい。2 官能のポリオールの例としては、一般式で  $\text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$  と表記することができ、 $\text{R}'$  にはベンゼン環を 1、2 個有するものと有しないもの、更には上記の 2 官能のポリオールに対して 2 官能のカルボン酸若しくは環状エーテルを反応させた生成物などが挙げられ、具体的には、ポリプロピレングリコール、1, 4-ブタングリコールアジペート、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド等を挙げることができる。

## 【 0 0 3 4 】

また、組成物 2 では上記ポリオールの中で、加水分解が懸念されないエーテル系であって、分子設計的に高  $T_g$  化が可能な芳香族系又は脂肪族側鎖系が好ましい。特に上記化合物中では、ポリプロピレングリコールが好ましく、ポリオール成分中のモノマーとして通常 5 0 重量%以上、好ましくは 7 0 重量%以上、さらに好ましくは 9 0 重量%以上含むのがよい。

## 【 0 0 3 5 】

イソシアネートとポリオールとの混合比は、官能基のモル比で、イソシアネート：ポリオール = 0. 9 ～ 1. 1 : 1. 0 (すなわち、 $\text{NCO}/\text{OH} = 0. 9 \sim 1. 1$ ) である。このような混合比とすることで、必要な可使用時間を確保しつつ

、形状固定及び形状回復といった形状記憶性を発現することができる高いT<sub>g</sub>を有するポリマー組成物を得ることができる。なお、上記混合比は、官能基のモル比で、イソシアネート：ポリオール＝0.95～1.05：0.95～1.05と表現することもできる。また、好ましい混合比は、官能基のモル比で、イソシアネート：ポリオール＝0.98～1.05：1.0（NCO／OH＝0.98～1.05）である。

#### 【0036】

なお、組成物2は、従来では必須であった鎖延長剤を含有しないものである。鎖延長剤は、ポリマー組成物の中でT<sub>g</sub>調整剤の役割を有するものであり、高いT<sub>g</sub>を維持するのに用いられているが、その一方で、可使時間を短くする傾向がある。組成物2では、このような鎖延長剤を用いずに、高いT<sub>g</sub>を確保できる。

#### 【0037】

組成物2に硬化可能な範囲で添加することのできる添加剤としては、各種フィラー、有機成分、希釈剤等の慣用される添加剤を一種以上添加することができる。

#### 【0038】

##### FRP用プリプレグ及びその製造方法

次に、本発明に係るFRP用プリプレグをさらに説明する。本発明に係るFRP用プリプレグは、上記の組成物1又は2と、繊維材料とからなることを特徴とするものである。

#### 【0039】

繊維材料としては、有機材料による繊維に限定されるものではなく、ガラス繊維等の無機繊維や炭素繊維を用いることができる。具体的には、例えば炭素繊維、アラミド繊維などが好適である。繊維組織も限定されないが、例えばタテ糸とヨコ糸からなる平織りの素材が挙げられ、厚さは例えば0.1～1.0mmの範囲のものが用いられる。

また、本発明に係るFRP用プリプレグには、マトリックス樹脂である上記組成物1又は2と繊維材料以外に、補強用繊維や色素等が含まれていても良く、それらの量比は特に限定されるものではない。



## 【0 0 4 0】

本発明に係るFRP用プリプレグの組成物1又は2と繊維材料の組成比は、特に限定されるものではないが、繊維材料の体積含有率が通常5～75体積%、好ましくは10～60体積%、さらに好ましくは20～55体積%の割合で含まれることがよい。ここでFRP中の繊維材料の理論体積は、単位面積当たりの繊維材料重量に積層枚数を考慮した値を、繊維材料の密度で割った値として計算できる。繊維材料が5体積%未満では繊維材料による強度が十分に発揮されないので好ましくなく、繊維材料が75体積%を超えると難成形性で、樹脂の含浸が不十分となって良品を得ることが難しい。また、繊維材料が60体積%を超えると、組成物1又は2によるインフレータブル性が十分に発揮されにくくなる。上記体積含有率の範囲内においては、繊維材料の組成比を多くした場合、得られる成形体は強度が高くなり、一方、樹脂を多く配合した場合、形状固定性に優れる。

## 【0 0 4 1】

次に、本発明に係るFRP用プリプレグの製造方法について以下に説明するが、これに限定されるものではない。

FRP用プリプレグの好ましい製造方法として、真空RTM法を採用することができる。この方法では、型内に繊維材料を設置した後、型締めを行い、真空吸引にて型内を真空にする。組成物1又は2の各成分は、予め容器などで混合調製しておき、この混合物を型内に注入することで、組成物1又は2を繊維材料に含浸する。含浸する時間は、ポリマー組成や繊維材料の種類等によって任意に定められるが、組成物1又は2では、可使時間が30分以上確保されることから、この可使時間の範囲内で十分な繊維内への樹脂の浸透が可能な時間、含浸が行われる。含浸後真空状態を維持したまま組成物を半硬化させ、半硬化後FRP用プリプレグを型から外す。ポリマー組成物の半硬化は、組成物の硬化温度を勘案した任意の硬化条件で硬化させる（例えば、80℃で1時間+120℃で2時間）。

ここで、半硬化とは、架橋が不十分な形で硬化を停止させた状態をいう。本発明のFRP用プリプレグでは、マトリックス樹脂の架橋が不十分であるため、再度温度を上げると熔融し硬化が開始され完全な硬化物となる。

半硬化は、硬化中のマトリックス樹脂を硬化温度マイナス10℃、好ましくは

硬化温度マイナス 2 0℃以下、更に好ましくは硬化温度マイナス 3 0℃以下に保持ことによって行われる。すなわち、硬化を行うには不十分な温度環境及び硬化時間により半硬化の状態で硬化の進行を停止させることが重要であり、この際硬化反応による発熱で組成物の温度が上昇しない様に組成物の温度を維持することがポイントとなる。加えてのポイントは前述した通り本発明の組成物にある。硬化温度とは、例えば D S C 測定（示差走査熱量測定）にて測定した際の硬化発熱のピーク温度を意味する。

#### 【 0 0 4 2 】

上記組成物 1 及 2 は、熱硬化樹脂であるが、一般的な熱硬化樹脂と比較すると、架橋密度が低い傾向にあり、従って半硬化の状態では熱硬化樹脂でありながら流動が可能となる。この特徴をプリプレグに応用することで、常温にて固体状態であり、容易なハンドリングで、保管も可能となる。

その後、例えば、F R P 用プリプレグを積層した後、加熱により層間の樹脂が流動することで一体物の F R P として成形できる。すなわち、予め熱硬化樹脂を含浸させた繊維材料を成形する任意の場所で所望の任意の形状に成形することができる。

#### 【 0 0 4 3 】

また、本発明の F R P 用プリプレグには、プリプレグの段階から形状固定一回復特性が存在し、プリプレグ段階の半硬化マトリックス樹脂の T g は、この半硬化マトリックス樹脂の流動温度より低いことから、プリプレグを半硬化マトリックス樹脂の T g 以上で、半硬化マトリックス樹脂の流動温度未満に加熱し、自由な形状に変形可能な状態にしてから金型等に合わせて積層した後、さらに流動温度以上に加熱して硬化を完了させることもできるため、作業をさらに容易とすることができる。なお、以下の他の製造方法によっても同様にして半硬化の F R P 用プリプレグを得ることができる。

#### 【 0 0 4 4 】

例えば、熱プレス成形法を採用することができる。この方法では、組成物 1 又は 2 の各材料を、樹脂槽中に投入して混合・調製してもよいし、又は、事前に他の容器等で調製してから樹脂槽中に投入してもよい。その樹脂槽中に、上記繊維

材料を入れて含浸する。含浸後、FRP用プリプレグの半硬化工程では、例えば平板状に含浸済みの蒸気船に材料を配置し圧力を相当に加えた状態で、硬化温度マイナス10℃、好ましくは硬化温度マイナス20℃以下、更に好ましくは硬化温度マイナス30℃以下に温度を徐々に上昇させることが好ましい。又、半硬化過程において真空中で行うこともボイドのない緻密なプリプレグを作製する、及び水分による品質の低下を防ぐ上で好ましい。水分による品質の低下を防ぐ意味では、半硬化過程を不活性ガス中ですることも好ましい。

繊維材料は、クロス、マット又はテープ等の状態として引き取り、ポリマー組成物で満たされた樹脂槽中に通すことによって行うこともできる。なお、樹脂槽に含浸させる方法の他、組成物1又は2を上側又は下側から噴き付ける方法なども、適宜採用することができる。

#### 【0045】

また、FRP用プリプレグとして、単一の繊維材料からなるだけでなく、2層以上の1種以上の繊維材料からなるプリプレグ（同一繊維材料、異種繊維材料、織物・一方向材・不織布の内の任意の組み合わせ）として製造することができる。この場合、多層構造の積層体を成形する場合には、含浸後の繊維材料をプレスする手前で2以上積層させて、相互に密着させる。重ね合わせて厚さを調整してから、この複数枚のクロス等の繊維材料を、加圧機構に通して、半硬化させる。

半硬化にあたり、熱プレスする際の温度は通常60～180℃まで上昇させる。圧力は通常0～20kgf/cm<sup>2</sup>程度である。

最後に、切断工程を経て、得られた成形体を検査する。

#### 【0046】

以上、本発明の実施の形態につき述べたが、本発明は既述の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々の変形及び変更を加え得るものである。以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものでない。

#### 【0047】

##### 【実施例】

##### 実施例1

イソシアネート成分として液状のカルボジイミド変性 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートと 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物 (MDI) (主剤)、ポリオール成分として脂肪族側鎖系化合物の 2 官能性ポリプロピレングリコール (PPG 400) (硬化剤)、鎖延長剤として 1, 4 - ブタングリコール (1, 4 BG)、をそれぞれ用いて、以下の組成比で樹脂組成物を調製した。

$$\begin{aligned} & \text{MDI} / \text{PPG 400} / 1, 4 \text{ BG} \\ & = 1.575 / 1.00 / 0.50 \text{ (官能基比)} \\ & = 117.7 / 100 / 11.25 \text{ (重量比)} \end{aligned}$$

#### 【0048】

上記樹脂組成物の主剤と硬化剤は、60℃で2時間程度、真空脱気してから、室温まで冷却した。その後、イソシアネート成分 (MDI) / ポリオール成分 (PPG 400) / 鎖延長剤 (1, 4 BG) = 97 / 103 / 10 の重量比で攪拌混合し、約2分程度で白濁から透明になった。

この透明になった樹脂成分を 50 mm × 10 mm × 2 mm の型に流し込み、60℃、2時間で半硬化させた (常温で固体)。

得られた半硬化物の粘弾性測定を実施した結果、120℃以上で弾性率が急激に低下し検出不能となった (加温により測定樹脂サンプルが流動したため)。また、測定後のサンプルを確認したところ元の形状を維持しておらず、流動したことを確認した。

#### 【0049】

##### 実施例 2

表 1 の組成と炭素繊維織物 (トレカ CO6343 (東レ(株)製)、CFクロス) を用いて FRP 用プリプレグを作製し、これを用いて CFRP サンプルを作製した。

#### 【0050】

【表 1】

サンプル 番号	組成	官能基のモル比
1	液状イソシアネート／PPG 2 0 0	1. 0 5 / 1. 0
2	液状イソシアネート／PPG 4 0 0	1. 0 5 / 1. 0
3	液状イソシアネート／PPG 4 0 0 / 1, 4 B G	1. 5 5 / 1. 0 / 0. 5

## 【0 0 5 1】

液状イソシアネート：カルボジイミド変性 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートと 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物。

PPG 2 0 0：ポリプロピレングリコール（平均分子量 2 0 0）。

PPG 4 0 0：ポリプロピレングリコール（平均分子量 4 0 0）。

1, 4 B G：1, 4 ブタンジオール（鎖延長剤）。

## 【0 0 5 2】

サンプル 1 は、組成物 2 に対応している。このサンプル 1 を用い、真空 R T M 法を使用してプリプレグを作製した。

・プリプレグ作製条件：

積層数：2 層

設定板厚：0. 5 mm

半硬化条件：真空下、6 0 °C で 2 時間

## 【0 0 5 3】

先ず、CF クロスを切り出し、0. 2 5 mm 厚の板を成形するための型内にこれを設置した後、真空吸引にて型内を真空にした。組成物 2 の主剤と硬化剤は、6 0 °C で 2 時間程度、真空脱気してから、室温まで冷却した。その後、官能基のモル比で液状イソシアネート：ポリオール = 1. 0 5 : 1. 0 にて攪拌混合し、約 2 分程度で白濁から透明になった。この透明になった樹脂成分を型内に注入し、加圧下真空中で硬化条件 6 0 °C で 2 時間で半硬化させた。半硬化後、FRP 用プリプレグを型から外し、所定寸法に切り出した。

## 【0 0 5 4】

サンプル 2（組成物 2 に対応）及びサンプル 3（組成物 1 に対応）の組成につ

いては熱プレス成形法を使用してFRP用プリプレグを作製した。

・プリプレグ作製条件：

積層数：1層

設定板厚：0.25mm

半硬化条件：真空下、60℃で2時間

#### 【0055】

FRP用プリプレグは、熱プレス成形法によって作製した。

先ず、CFクロスを切り出し、約1mm厚のスペーサー内に設置した。

組成物の主剤と硬化剤は、60℃で2時間程度、真空脱気してから、室温まで冷却した。その後、官能基のモル比で、サンプル番号2については、液状イソシアネート（MDI）／ポリオール（PPG400）＝1.05／1.0、サンプル番号3については、液状イソシアネート（MDI）／ポリオール（PPG400）／鎖延長剤（1,4BG）＝1.55／1.0／0.5にて攪拌混合し、約2分程度で白濁から透明になった。

#### 【0056】

この透明になった樹脂成分をCFクロス上に流し込み、テフロン（登録商標）フィルムを被せた上からゴムロールで含浸し、気泡を外に押し出した。さらに、アルミ板で挟み、60℃で約2時間、約1kgf/mm<sup>2</sup>でプレスし半硬化させた。

加圧したままの状態室温まで冷却し、型から外し、所定寸法に切り出した。

#### 【0057】

上記FRP用プリプレグのサンプル1～3を用いたCFRPの製造は次のようにして行った。

・成形方法：熱プレス成形法

・積層構成：

CFRPサンプル1：2層

CFRP成形体サンプル2及び3：4層

・CFRP板厚：設定板厚1mm

・硬化条件：150℃で1時間、プレス圧：約1kgf/mm<sup>2</sup>

であった。

試作したCFRPサンプル1～3のT<sub>g</sub>を動的粘弾性にて測定した。また、形状固定一回復性について確認した、結果を表2に示す。

【0058】

【表2】

サンプル番号	T <sub>g</sub> (°C)	形状固定一回復特性
1	95	良好
2	43	良好
3	57	良好

【0059】

上記のように、組成物1、2を用いた形状記憶ポリマーを繊維材料に含浸させて得られる本発明に係るFRP用プリプレグは、マトリックス樹脂が半硬化の状態で保管できることから、十分な可使用時間を備え、したがって、FRP成形体の製造が簡便であり、かつ得られるFRP成形体は、良好なT<sub>g</sub>及び形状記憶特性（インフレータブル性）を備えることが了解される。

【0060】

【発明の効果】

上述してきたように、本発明によれば、十分な可使用時間を備え、FRP成形体の製造が簡便なFRP用プリプレグ及びその製造方法が提供される。

すなわち、本発明に係るFRP用プリプレグは、形状記憶特性を備えた組成物を繊維材料に含浸させて得られ、マトリックス樹脂が半硬化の状態で保管できることから、十分な可使用時間を備える。したがって、FRP成形体の製造が簡便であり、かつ得られるFRP成形体は、良好なT<sub>g</sub>及び形状記憶特性（インフレータブル性）を備えることが了解される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な可使用時間を備え、F R P（繊維強化プラスチック）成形体の製造が簡便なF R P用プリプレグ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 2官能若しくは3官能の液状イソシアネートと、ポリオールと、活性水素基を含む2官能の鎖延長剤とを官能基のモル比で、イソシアネート：ポリオール：鎖延長剤＝5.0～1.0：1.0：4.0～0を含むマトリックス樹脂組成物、又は2官能若しくは3官能の液状イソシアネートと、ポリオールとを官能基のモル比で、液状イソシアネート：ポリオール＝0.9～1.1：1.0を含むマトリックス樹脂組成物と繊維材料とからなるF R P用プリプレグとした。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 5 2 0 1
受付番号	5 0 3 0 0 5 3 1 8 4 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 4 月 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月31日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 5 2 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 2 0 8 ]

1. 変更年月日            1 9 9 0 年    8 月 1 0 日  
   [変更理由]            新規登録  
     住 所                東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号  
     氏 名                三菱重工業株式会社
  
2. 変更年月日            2 0 0 3 年    5 月    6 日  
   [変更理由]            住所変更  
     住 所                東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号  
     氏 名                三菱重工業株式会社